Ueber den Schellack.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

an der

Universität Rostock

von

Max Preschern.

Wien.

Verlag des Verfassers. — Druck von Carl Gerold's Sohn.

1873.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553624_0178

Um über die schwer definirbare Natur der Harze eine nähere Aufklärung zu erhalten, haben Hlasiwetz und v. Barth in ihrer bekannten, umfassenden Arbeit den gewöhnlichen Weg, die Harzbestandtheile durch Lösungsmittel zu trennen, verlassen und einige der wichtigsten einer gemeinsamen Zersetzungsoperation, nämlich der Oxydation durch schmelzendes Aetzkali, unterworfen. Aus den erhaltenen Zersetzungsproducten suchten sie einen Rückschluss auf vorhanden gewesene, sonst schwer zugängliche oder maskirte Bestandtheile zu machen, und in der That haben sie auf diese Weise bei manchen eine gewisse Gemeinsamkeit, bei anderen eine Verschiedenheit gefunden, die bis dahin nicht gekannt war.

Diese Zersetzungsweise findet eine Anzahl von Harzen sehr widerstandsfähig; es gehören dahin alle colophoniumartigen Harze, der Mastix, Weihrauch, Dammara, Sandarac u. s. w. — kurz, alle diejenigen, die ihren Ursprung offenbar der allmäligen Oxydation von Terpenen C_{10} H_{16} verdanken, während mehr oder weniger leicht zersetzlich alle jene sind, die man durch Weingeist aus den Milchsaftharzen oder Gummiharzen auslösen kann: das Galbanum, der Asant,

Scammoniumharz, Guajakharz, Drachenblut, Opoponax, Acaroidharz und wahrscheinlich noch viele andere.

Ein beträchtlicher Theil eines jeden Harzes zersetzt sich, mit Aetzkali geschmolzen, wie bei der trockenen Destillation in flüchtige Verbindungen, aromatisch riechende Dämpfe, Kohlenwasserstoffe u. dgl. Einen anderen, seiner Menge nach wechselnden Theil erhält man harzig wieder; es ist jener, der in der Form von Terpenharzen beigemischt war. Es bilden sich ferners oft humusartige Producte und niemals fehlen Essigsäure und ihr nahestehende Fettsäuren.

Man erhält jedoch vornehmlich:

1. Protokatechusäure $C_7 H_6 O_4$
   aus Benzoë, Drachenblut, Guajak, Myrrha, Asant, Acaroidharz und Opoponax.
2. Paraoxybenzoësäure $C_7 H_6 O_3$
   aus Benzoë, Aloë, Drachenblut, Acaroidharz.
3. Phloroglucin $C_6 H_6 O_3$
   aus Drachenblut, Gummigutt.
4. Resorcin $C_6 H_6 O_2$
   aus allen Umbelliferon liefernden Harzen der Umbelliferen.
5. Orcin $C_7 H_8 O_2$
   aus Aloë.

Das bei den Protokatechusäure liefernden Harzen auftretende Brenzkatechin (Oxyphensäure) ist jedenfalls nur ein secundäres Zersetzungsproduct dieser Säure, und ein ähnliches secundäres Product ist ein noch nicht näher studirter, immer nur in kleinen Mengen auftretender Körper mit einer charakteristischen Reaction auf Eisenchlorid (purpurrothe Färbung).

Eine vom Professor v. Barth begonnene Untersuchung über den Gummilack zeigte, dass dieses Harz einige interessante Besonderheiten bietet, und er hatte die grosse Gefälligkeit, mir behufs einer Wiederholung und Fortsetzung dieser Arbeit, über die ich hier berichten will, seine Erfahrungen mitzutheilen, die mit den meinigen in den meisten Stücken übereinstimmen und die ich an passender Stelle anführe.

Bekanntlich liefert der Handel drei Sorten dieser Drogue, welche nach dem Stiche der Lackschildlaus (coccus laccae) aus den Zweigen von Croton laccifera, sowie auch aus einigen ostindischen Ficus-Acacia- und Zizyphus-Arten schwitzt und die man als Stocklack, Körnerlack und Schellack unterscheidet.

Die ersten beiden enthalten ziemlich viel von einem rothen, nicht der Pflanze, sondern dem Insect angehörenden Farbstoffe, der durch Auskochen in sodahaltigem Wasser gewonnen werden kann (Lac Dye). Durch Schmelzen dieser beiden Sorten, Abseihen und Ausgiessen in dünne Platten erhält man die dritte Sorte, den Schellack.

Die älteren Untersuchungen lehren sehr wenig über die Natur dieser Harze. Man weiss, dass sie in Weingeist zum grossen, in Aether, Benzol und ätherischen Oelen nur zum kleinen Theile löslich sind, dass sie endlich von Alkalien fast ganz, und zwar mit rother Farbe, aufgenommen werden.

In diesen rohen Droguen fand Hatchet:

	Stocklack	Körnerlack	Schellack
Harz	68·0	88·5	90·9
Farbstoff...	10·0	2·5	0·5
Wachs	6·0	4·5	4·0

	Stocklack	Körnerlack	Schellack
Gluten	55·5	2·0	2·8
Fremdes...	6·5	0·0	0·0
Verlust....	4·0	2·5	1·8

John fand im Körnerlack nur 66% Harz, dann eine Substanz, die er Laccin nannte, im Uebrigen aber dieselben Bestandtheile wie Hatchet.

Unverdorben will das Harz durch Lösungsmittel in fünf verschiedene Harze zerlegt haben, von denen eines krystallisirbar sein soll.

v. Barth*) versuchte eine Trennung der Bestandtheile des Gummilacks in folgender Weise:

a) Er erschöpfte denselben mit warmem Weingeist, concentrirte die Tinctur und goss die in der Kälte gallertig erstarrende braune, dickliche Flüssigkeit in Wasser. Das herausfallende schmutziggelbe, in der Wärme guttaperchaartig erweichende Harz wurde in Alkohol gelöst, und daraus durch Bleizuckerlösung eine kleine Menge eines backenden Niederschlages erhalten, die davon filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und eingedampft. Das so gereinigte, immer noch bräunliche Harz in kalihaltigem Wasser gelöst, lässt sich durch Zusatz von Chlorbaryum in eine unlösliche Barytverbindung verwandeln, welche, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, ein gelbes, flockiges, nunmehr viel reineres und an Farbstoff ärmeres Harz gibt.

b) Der grösste Theil des Farbstoffes und ein anderes Harz befinden sich in dem Reste, der beim Behandeln des Gummilacks mit Weingeist zurückbleibt. Dieser Theil löst sich in Alkalien fast völlig, mit violettrother, später wein-

*) Briefliche Mittheilung.

roth werdender Farbe. Eine aus dieser Lösung durch Chlorbaryum gefällte Baryumverbindung reisst auch den Farbstoff mit nieder, von dem man vermuthen kann, dass er ähnlich, vielleicht identisch mit dem der Cochenille ist. Salzsäure scheidet aus dieser Baryumverbindung ein rehfarbiges Harz ab, welches sich durch Fällung seiner alkoholischen Lösung weiter in ein dunkleres und ein helleres Harz zerlegen lässt. Das aus dem Blei-Niederschlage erhaltene ist rothbraun und spröde, das aus dem Filtrat gelblich und zähe.

c) In den von der Fällung der kalischen Harzlösungen mit Chlorbaryum getrennten Flüssigkeiten ist noch ein Bestandtheil vorhanden, den man erhält, wenn man diese eindampft, von der sich ausscheidenden dunklen Masse filtrirt, mit Schwefelsäure den Baryt ausfällt und das Filtrat mit Aether auszieht. Es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine lichtgelbe, durchsichtige Masse, in viel heissem Wasser löslich und daraus beim Verdunsten in undeutlichen Krystallen sich ausscheidend.

Diese Substanz zeigt des Verhalten einer Harzsäure, gibt ein Silber- und ein Baryumsalz und scheint die Formel $C_9 H_{12} O_4$ zu besitzen.

Auch die Harze *a* und *b* haben einen schwach sauren Charakter, lösen sich wenig im heissen Wasser, ganz in ätzenden, selbst in kohlensauren Alkalien.

Die Analyse unterblieb, weil sie noch nicht als reine Verbindungen betrachtet werden konnten.

Ich habe aus dem Körnerlack zuerst das durch Alkohol ausziehbare Harz dargestellt, dieses mit einer concentrirten Natronlauge in einer Silberschale gekocht und die gleichzeitig etwas eingedampfte Flüssigkeit durch Salzsäure wieder zersetzt. Das herausfallende Harz wurde von

der sauren Flüssigkeit getrennt und letztere mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten ein Harz vom Aussehen des venetianischen Terpentins, seinen Eigenschaften nach übereinstimmend mit dem Harze *c* von Barth.

Ich habe mich vergeblich bemüht, aus den Harzen *a* und *b* krystallisirte oder überhaupt Verbindungen darzustellen, die man für rein und unvermischt hätte halten müssen, und nachdem ich mich überzeugt hatte, dass man es auch hier nicht mit solchen Harzen zu thun habe, welche nach Art des Scammoniumharzes Zucker abspalten lassen, ging ich an die Oxydation des Schellacks mit schmelzendem Aetznatron.

Diese Operation wurde in der von Hlasiwetz und v. Barth mehrfach genau beschriebenen Weise ausgeführt und das Schmelzen so lange fortgesetzt, bis der Schaum der schmelzenden Masse einzusinken begann. Beim Auflösen und Absättigen der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure schied sich noch ein Theil eines theerigen Harzes aus; das Filtrat war licht weingelb und dunkelte beim Stehen nach. Aus den ätherischen Auszügen wurde nach dem Verdampfen des Aethers ein stark und stechend nach Buttersäure riechender Syrup erhalten, der im Wasser wieder aufgenommen und durch andauerndes Kochen unter Anwendung eines Kühlers von dem grössten Theile der flüchtigen Säuren befreit wurde.

Aus dem wieder eingedampften Rückstande schied sich nach einigem Stehen eine krümmliche Krystallmasse aus, die von der dicken Lauge getrennt und zunächst wieder aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurde. Nur heisses Wasser löste die Substanz leicht und

völlig, die während des Erkaltens schnell wieder in Krystallen anschoss.

Indessen ist es auf diese Weise schwierig, sie völlig zu reinigen; viel leichter kommt man zum Ziele, wenn man sie für sich destillirt, was, wie ein Vorversuch gezeigt hat, ohne sie zu zersetzen möglich ist. Sie schmilzt leicht und geht als ein fast farbloses, schnell wieder erstarrendes Oel über, während in der Retorte eine kleine Menge einer dunkelbraunen, theerigen Masse zurückbleibt. Löst man nun das erstarrte Destillat wieder in siedendem Wasser, so erscheint gleich nach dem Auskühlen die Verbindung in Form glänzender, breiter Blättchen wieder, so dass die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei gesteht, der nach dem Abtropfen der Mutterlaugen und Trocknen eine leichte, blendendweisse, atlasglänzende Krystallmasse darstellt.

Diese Substanz, welche eine Säure ist, besitzt sehr genau die Eigenschaften der Azelaïn- (Lepargyl-) Säure, wenn man diese durch Destillation, Wiederauflösen und Umkrystallisiren gereinigt hat, und in der That gab sie auch bei der Analyse die von der Formel dieser Säure $C_9 H_{16} O_4$ geforderten Zahlen.

Ich fand nämlich bei Substanzen verschiedener Bereitung:

	$C_9 H_{16} O_4$	I.	II.	III.
C	= 57·44	57·31	57·35	57·29
H	= 8·51	8·30	8·28	8·50

Ich habe ferners von dieser Säure auch ein Calciumsalz und ein Silbersalz dargestellt, deren Analyse die angegebene Formel bestätigen.

Das Calciumsalz erhielt ich durch Absättigen der siedenden Säurelösung mit aufgeschlämmtem kohlensauren Kalk.

Die klar filtrirte Flüssigkeit schied beim Eindampfen auf dem Wasserbade schöne, blendend weisse, zusammenhängende Krystallmassen aus, welche bei 100 Grad getrocknet und dann analysirt wurden. Ich fand:

$C_9 H_{15} ca' O_4$	I.	II.
C = 52·17	52·02	52·00
H = 7·24	7·3	7·01
ca = 9·66	9·34	9·41

Das Silbersalz, aus der warmen Lösung der Säure durch salpetersaures Silber gefällt, erschien als kreideweisser Niederschlag, der nicht ohne Verlust lange gewaschen werden konnte, übrigens aber, ohne sich merklich zu verändern, bei 100 Grad trocknen liess. Seine Zusammensetzung war $C_9 H_{14} Ag_2 O_4$.

berechnet	gefunden	
C = 26·86	26·47	26·51
H = 3·48	3·51	3·32
Ag = 53·73	53·61	53·53

Den Schmelzpunkt dieser Säure fand ich in mehreren Bestimmungen bei 106 Grad, was mit den bezüglichen Angaben über die Azelaïnsäure vollkommen übereinstimmt.

In den sauren, öligen Mutterlaugen, aus denen die rohe Azelaïnsäure auskrystallisirt war, befindet sich noch ein Theil in Lösung, den man durch Eindampfen und Destillation derselben und Auskochen des Destillates mit Wasser erhalten kann.

Bei einem anderen Versuche wurde das durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigte Harz des Gummilacks mit Aetzkali statt mit Aetznatron verschmolzen. Unter denselben Erscheinungen wie früher erhielt ich nun eine Rohkrystallisation, welche, von der sau-

ren und dicklichen Mutterlauge getrennt, durch Behandeln mit heissem Wasser in einen leichter und einen schwerer löslichen Theil getrennt werden konnte. Der letztere war der Menge nach gering (*A*); ich handle von demselben weiter unten.

Der lösliche Theil krystallisirte nach dem Erkalten der heissen Flüssigkeit schnell wieder heraus und hatte das Aussehen der noch nicht völlig gereinigten Azelaïnsäure, wie ich sie früher erhalten hatte. Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle ebenfalls destillirt und das schnell erstarrende Destillat wieder in Wasser gelöst und umkrystallisirt. Endlich zeigte die Analyse, dass ich es hier wieder mit der genannten Säure zu thun hatte. Ich erhielt folgende Zahlen:

	berechnet	gefunden	
C	= 57·44	57·21	57·36
H	= 8·51	8·60	8·49

Diese Säure zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 106.

Es wird für die Azelaïnsäure als charakteristisch angegeben, dass, wenn man ihre ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium versetzt, in der Kälte die Lösung klar bleibt, beim Kochen jedoch sich das Calciumsalz krystallinisch ausscheidet. Ich habe indess gefunden, dass auch die homologe Sebacinsäure diese Erscheinung zeigt, wenn ihre Lösung angemessen verdünnt ist. Eine concentrirte Lösung der Azelaïnsäure in Ammoniak wird auch in der Kälte durch Chlorcalcium gefällt, wie im gleichen Falle eine ammoniakalische Lösung der Sebacinsäure, und die Unterschiede der Erscheinung beruhen nur auf der verschiedenen Löslichkeit des Calciumsalzes der beiden Säuren.

Unter denselben Umständen hat auch v. Barth Azelaïnsäure aus dem Schellack erhalten. Er theilte mir hierüber Folgendes mit:

Der ätherische Auszug der mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelze hinterliess ihm einen sauren Syrup, welcher in wenig heissem Wasser aufgenommen wurde. Es blieben gewöhnlich Krystalle zurück, die im Wasser schwer löslich sind, sich in kaltem Wasser fast gar nicht lösen, und deren heiss bereitete Lösung (nach dem Auskühlen) mit Eisenchlorid eine charakteristische Reaction, eine purpurrothe Färbung, gibt. (Diese Substanz ist der vorhin mit *A* bezeichnete Körper.) Die heisse, wässerige Lösung des Aetherrückstandes gibt beim Verdampfen eine Krystallisation, die durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten werden kann.

Die Analyse führte zu der Formel $C_9 H_{16} O_4$

	berechnet	gefunden
C	= 57·4	57·0
H	= 8·5	8·4

Ein Silbersalz, aus dem Ammonsalze mittelst Silbersalpeters dargestellt, bildet einen weissen, amorphen Niederschlag. Er zeigte, bei 100 Grad getrocknet, die Zusammensetzung $C_9 H_{14} Ag_2 O_4$

	berechnet	gefunden
Ag	= 53·7	53·1

Die Mutterlaugen, aus denen die Azelaïnsäure gewonnen ist, verdicken sich zu einem sauren Syrup, aus welchem nach langem Stehen meist noch ein Theil der Säure auskrystallisirt, der beim Behandeln der Masse mit kaltem Wasser zurückbleibt. Der syrupöse Theil bildet sich manchmal sehr reichlich und es ist schwierig, ihn von den letz-

ten Antheilen von Azelsäure ganz zu befreien und ausser dieser noch andere wohlcharakterisirte Körper darin nachzuweisen. v. Barth hat ihn durch fractionirte Fällungen mit Bleizucker zu reinigen gesucht und die aus dem Bleisalze abgeschiedene Substanz, die indess wieder nur amorph erhalten wurde, als solche und in der Form eines Silbersalzes analysirt. Es kam zu Zahlen, welche der Formel $C_{10}H_{12}O_5$ nahe kamen.

Ich kann diese Angaben zwar bestätigen, aber nicht erweitern, denn es gelang auch mir nicht, reinere Verbindungen daraus darzustellen; ich fand nur noch, dass die Menge dieses syrupösen Antheiles variabel ist, je nach der Dauer des Schmelzens und den Hitzegraden.

Bei Anwendung von Natronhydrat hatte ich wesentlich nur Azelaïnsäure neben diesen unkrystallisirbaren Producten erhalten; der Oxydationsprocess war nicht so weit fortgesetzt worden, dass sich beim Absättigen der Schmelze nicht noch eine ansehnliche Quantität von Harz ausgeschieden hätte. Als ich dagegen mit Aetzkali arbeitete, erhielt ich nur Azelsäure und den schwerlöslichen Körper *A* in sehr geringer Menge. Dieser löst sich nur beim andauernden Kochen mit grösseren Wassermengen; seine Löslichkeit wird durch Zusatz von Weingeist sehr erhöht; ich habe ihn durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist in der Form feiner, flacher Nadeln erhalten, deren Lösung durch Eisenchlorid purpurroth gefärbt wird. Es ist dies offenbar derselbe Körper, welchen schon Hlasiwetz und v. Barth als Zersetzungsproduct mancher anderen Harze (Benzoë, Drachenblut, Gummigutt), aber auch immer nur in so geringer Menge erhielten, dass er nicht genau untersucht werden konnte.

Leider war auch die von mir erhaltene Quantität nicht ausreichend, seine Zusammensetzung genau zu bestimmen, und ich kann nur, gestützt auf eine Analyse, mit Barth, der ihn gleichfalls einmal analysirt hat, vermuthen, dass er nach der Formel $C_9 H_6 O_5$ zusammengesetzt ist und vielleicht in einer Beziehung zur Opiansäure steht, welcher die Formel $C_{10} H_{10} O_5$ zukommt.

Nach den vorliegenden Thatsachen muss man schliessen, dass in dem Schellack ein Harz enthalten ist, welches ganz anderen Verbindungen seinen Ursprung verdankt, als die Mehrzahl der in dieser Richtung bisher untersuchten Harze und — während man annehmen muss, dass die Terpenharze aus den mit dem Terpentinöle verwandten und isomeren Kohlenwasserstoffen entstanden sind, und die Umbelliferenharze und alle jene, welche bei der Zersetzung mit Aetzkali Verbindungen aus der aromatischen Reihe liefern, aus der Verharzung sauerstoffhaltiger Oele aus derselben Reihe hervorgegangen sind — lässt sich aus dem constant und in beträchtlicher Menge auftretenden Zersetzungsproducte des Schellacks, der Azelsäure, schliessen, dass hier Verbindungen der Verharzung unterlegen waren, die auch sonst bei ihrer Oxydation Azelsäure constant auftreten lassen. Diese Verbindungen sind gewisse Fette und Wachsarten, und es ist eine Annahme, die der Versuch wahrscheinlich bestätigen wird, dass auch diese Substanzen bei einem Vorgange, bei welchem sich mehrere Moleküle derselben unter Wasserentziehung und gleichzeitiger Oxydation verdichten können, Producte von harziger Beschaffenheit liefern werden, die der Schmelzprocess mit Aetzkali in niedere Fettsäuren und Säuren aus der Bernsteinsäure-Reihe zerlegt.

Der Schellack wäre dann der Repräsentant einer neuen, dritten Gruppe von Harzen, wenn man die aromatischen Harze und die Terpenharze als die zwei bisher feststehenden Gruppen betrachtet.

Alle früheren Untersuchungen haben auch constant eine nicht unbeträchtliche Beimischung von Wachs in dem Schellack aufgewiesen.

Wien, im März 1873.

Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.